BEITRÄGE

ZUR

CHEMISCHEN KENNTNIS

DER

MYRRHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT ZU ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

OSCAR KÖHLER

AUS ALTENBURG.

BERLIN 1890.

DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT
WILHELM-STRASSE No. 32.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0015

SEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Beiträge zur chemischen Kenntnis der Myrrhe.

Die Myrrhe, das Gummiharz des in Arabien und Abessinien einheimischen *Balsomodendron Ehrenbergianum Berg.* oder *Bals. Myrrha Nees*, ist schon verschiedentlich untersucht worden. Brandes,[1] Braconnot,[2] Bonastre,[3] Pelletier,[4] auf deren Originalarbeiten ich hier verweisen mufs, beschäftigten sich besonders mit der prozentischen Zusammensetzung des Harzes, während Ruickholdt[5] und Brückner[6] näher auf die chemische Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile der Myrrhe eingingen.

Ruickholdt behandelte die Myrrhe mit 90proz. Alkohol und bezeichnete den in letzterem unlöslichen Teil als Arabin, den löslichen als ein neutrales Harz „Myrrhin". Letzteres soll sich beim Erwärmen zu „Myrrhinsäure" „oxydieren", jedoch wurde bei der Analyse, trotzdem dieselbe ein Oxydationsprodukt des Myrrhins sein soll, weniger Sauerstoff als bei diesem gefunden. Den Harzen giebt Ruickholdt folgende Formeln: Myrrhin $C_{24}H_{32}O_5$, Myrrhinsäure $C_{24}H_{32}O_4$. Einem bei der Destillation der alkoholischen Harzlösung sich ölig abscheidenden balsamigen Körper gibt Ruickholdt die Formel $C_{22}H_{32}O_3$ und hält ihn für eine Lösung des Harzes in dem ätherischen Öle der Myrrhe; letzteres, das sogenannte Myrrhol: $C_{22}H_{32}O_2$, soll durch Destillation der Harzlösung mit Wasser erhalten werden. Brückner zerlegte die rohe

---

[1] Almanach 1819, 125.
[2] Journ. d. Pharm. (2) 15, 288
[3] Buchner's Repert. 34, 293.
[4] Dulk's Pharmakopöe.
[5] Archiv d. Pharm. (2) 41, 1.
[6] Buchner's Repert. 16, 76.

Myrrhe ebenfalls mit Alkohol und erklärte den darin unlöslichen Teil, nach Darstellung und Untersuchung einiger Bleiverbindungen, als ein Gemenge von Pflanzenschleim und Gummi. Das Harz befreite er durch Destillation mit Kochsalzlösung vom ätherischen Öl und trennte es dann durch Behandeln mit verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln (Äther, Schwefelkohlenstoff) in Weich- und Hartharze; er analysierte dieselben, stellte aber keine Formeln dafür auf; das ätherische Öl untersuchte er nicht weiter. Die prozentische Zusammensetzung der Myrrhe ist nach diesen beiden Autoren die folgende:

Ruickholdt.		Brückner.	
Ätherisches Öl . .	2,183	Pflanzenschleim u. Gummi	67,750
Harz	44,760	In Äther unlösliches Harz	4,8106
Gummi (Arabin) . .	40,818	In Äther lösliches Hartharz . . .	12,5682
Wasser	1,475	In Schwefelkohlenstoff lösl. Weichharz	14,0606
Unreinigkeiten . . .	3,862	In Weingeist u. Äther lösl. Substanz	0,4318
Asche	3,650	Unlöslich (Sand, Rinde)	0,3788
	96,748		100,0000

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dafs noch wenig über die Zusammensetzung der Myrrhe bekannt ist; ich beschäftigte mich deshalb auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Reichardt mit einer näheren Untersuchung derselben und gebe im folgenden die Resultate meiner Arbeit wieder.

Die von mir untersuchte Myrrhe stammte aus dem Sumali und wurde von Gehe & Co. in Dresden unter dem Namen *Myrrha electa* bezogen. Sie bildete unregelmäfsige, dunkel- bis hellrotbraune, halb durchscheinende Stücke von verschiedener Gröfse bis etwa zur Dicke einer Wallnufs. Das Harz besafs einen angenehm balsamischen Geruch und gewürzhaft bitteren Geschmack, fühlte sich fettig an und hinterliefs auf Papier gebracht Ölflecke, die jedoch nach kurzer Zeit wieder verschwanden. Dasselbe verbrannte unter Ausstofsung weifser Dämpfe und hinterliefs 2,79 Proz. Asche; letztere enthielt Phosphorsäure, Chlor, Eisen und besonders Calcium und Magnesium.

Zur Trennung der Myrrhe in ihre einzelnen Bestandteile wurde dieselbe in möglichst zerkleinertem Zustande der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei das ätherische Öl im Destillat erhalten wurde. Der Rückstand wurde vom Wasser befreit und mit absolutem Alkohol extrahiert; hierbei löste sich ein Teil (das Harz) mit

brauner Farbe auf, während ein weifsgelbes Pulver unlöslich zurückblieb. Die Ausbeute der einzelnen Produkte war folgende:

Ätherisches Öl	7—8 Proz.
In Alkohol löslicher Teil	33—35 „
In Alkohol unlöslicher Teil	57—59 „

I. Untersuchung des in absolutem Alkohol unlöslichen Teiles der Myrrhe.

Der in Alkohol unlösliche Teil der Myrrhe bildete ein hellgelb bis weifs gefärbtes Pulver, welches sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit löste und beim Verbrennen circa 5,9 Proz. Asche hinterliefs. Um dasselbe vollständig aschefrei zu erhalten, wurde es, entsprechend der Darstellung der reinen Arabinsäure aus arabischem Gummi, aus einer konzentrierten, schwach salzsauren Lösung durch absoluten Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltriert, wieder in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und diese Lösung von neuem mit Alkohol gefällt. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis ein vollständig aschenfreies, amorphes, weifses, geschmack- und geruchloses Pulver resultierte. Dasselbe löste sich leicht und vollständig in warmem Wasser, schwerer in kaltem und wurde durch Alkohol aus diesen Lösungen wieder gefällt.

Analysen: 1. 0,2790 g bei 100° C getrockneter Substanz gaben 0,4531 g CO_2 und 0,1487 g H_2O.
2. 0,2560 g Substanz gaben 0,4139 g CO_2 und 0,1358 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel.	$C_6H_{10}O_5$:
C	44,30	44,09	44,20	44,4
H	5,93	5,89	5,91	6,1

Hieraus ergiebt sich, dafs die vorliegende Substanz zu den Körpern gehört, welche H und O im Verhältnis des Wassers enthalten. Um zu erfahren, ob ein wirkliches Kohlenhydrat vorliege oder überhaupt Kohlenhydratgruppen darin enthalten seien, wurde die Identifizierung durch die Lävulinsäureprobe ausgeführt. (Wehmer und Tollens, Ann. Chem. 243, 314.)

Lävulinsäureprobe. 10 g Substanz wurden in einem Kolben mit aufgesetztem langen Glasrohr 20 Stunden lang mit 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,10 im Wasserbade erhitzt, von der gebildeten

Huminsubstanz (3,75 g) abfiltriert, das braun gefärbte Filtrat viermal mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt, der gesammelte Äther durch ein trockenes Filter gegossen und abdestilliert. Der Destillationsrückstand, welcher mit Jod und Natron Jodoformreaktion gab und Fehling'sche Lösung reduzierte, wurde sodann mit Wasser aufgenommen, von den harzigen Beimengungen abfiltriert und mit überschüssigem Zinkoxyd bei mässiger Wärme digeriert. Das eventuell gebildete lävulinsaure Zink wurde abfiltriert, mit Knochenkohle entfärbt und zur Krystallisation eingedampft. Nach nochmaligem Umkrystallisieren erhielt ich so 0,42 g krystallinisches lävulinsaures Zink, aus welchem ich nach dem Waschen mit Alkohol und Äther durch Versetzen mit salpetersaurem Silber lävulinsaures Silber in den charakteristischen 3- und 6eckigen mikroskopischen Krystallen erhielt.

0,1560 g des Silbersalzes gaben beim Verbrennen 0,0748 g Ag = 47,95 Proz. (berechnet für $C_5H_7O_3Ag = 48,4$ Proz. Ag).

Da somit Lävulinsänre sich gebildet hatte, ergiebt sich, dafs die vorliegende Substanz ein wirkliches Kohlenhydrat ist oder wenigstens Kohlenhydratgruppen enthält.

Polarisation. 1,00 g des Gummis wurde unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge im 50 ccm-Kölbchen mit Wasser gelöst und polarisiert. Im 200 mm-Rohr des Quarzhalbschatten-Apparates von Schmidt und Hänsch drehte die Lösung im Mittel von 8 Ablesungen 3,45° rechts. Hieraus berechnet sich:

$$(\alpha)D = \frac{3,45 \times 0,346 \times 100}{2 \times 2} = +29,84°.$$

Erhitzen des Gummis mit verdünnter Schwefelsäure. 100 g Gummi wurden mit 1 l Wasser und 25 g konz. Schwefelsäure 15 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, die Mischung sodann mit kohlensaurem Kalk neutralisiert, filtriert und eingeengt. Der erhaltene Syrup wurde mit 95proz. Alkohol ausgekocht, die Lösung von dem ausgeschiedenen Gummi abfiltriert und letzteres noch mehrere Male mit Alkohol extrahiert. Die Filtrate wurden hierauf mit Knochenkohle digeriert und der Destillation unterworfen, wobei sich der Geruch nach Furfurol bemerkbar machte; auch Anilinacetatpapier wurde von den Destillaten schwach gerötet. Der eingedickte Syrup wurde noch mehrere Male mit Alkohol aufgenommen und mit Knochenkohle digeriert,

wodurch sich immer noch etwas Gummi ausschied, ohne dafs es möglich war, hierdurch den Syrup vollständig gummifrei zu erhalten. Auf diese Weise erhielt ich schliefslich ca. 4 g eines dicken, dunkelbraun gefärbten Syrups, welcher jedoch auch nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure keine Krystalle ausschied. Auch Versuche, aus der wässerigen Lösung durch weiteres Entfärben mit Knochenkohle oder durch Einimpfung verschiedener Kohlenhydrate (Dextrose- und Arabinosekrystalle) Krystalle zu erhalten, schlugen fehl, so dafs schliefslich der Syrup direkt untersucht wurde.

Untersuchung des Syrups. Derselbe enthielt 18,31 Proz. Wasser; 2 g des Syrups wurden im 50 ccm-Kölbchen in Wasser gelöst. 4,05 ccm dieser Lösung reduzierten 20 ccm Fehling'scher Lösung, woraus sich, unter der Annahme, dafs 1 ccm Fehling'scher Lösung von 0,005 g Glykose reduziert wird, der Glykosegehalt des Syrups nach folgender Gleichung zu 62,5 Proz. berechnet:

$$4{,}05 : 0{,}1 = 50 : X;\ X = 1{,}25.$$

In den angewandten 2 g Syrup sind 1,25 g = 62,5 Proz. Zucker enthalten. Dieselbe Lösung drehte im 200 mm-Rohr des Halbschattenapparates 9,1° rechts, woraus sich für die 1,25 g Glykose berechnet:

$$(\alpha)_D = \frac{9{,}10 \times 0{,}346 \times 50}{1{,}25 \times 2} = +62{,}79°.$$

Da diese spezifische Drehung keine bekannte Zuckerart besitzt, so war anzunehmen, dafs ein Gemenge verschiedener Zucker vorlag. Um dieselben zu kennzeichnen, wurden folgende Versuche angestellt:

Oxydation des Gummis mit Salpetersäure. Hierbei wurde sowohl Schleimsäure wie Zuckersäure erhalten.

a) Bildung von Schleimsäure: 5 g Gummi wurden mit 60 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 (Rieschbiet und Tollens) zu ein Drittel ihres Volumens auf dem Wasserbade abgedampft; nach 12stündigem Stehen wurde die Masse mit 10 ccm Wasser angerührt, die ausgeschiedene Schleimsäure nach 24 Stunden gesammelt, mit 25 ccm Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Je 5 g Gummi gaben hierbei: 0,683 g = 13,66 Proz. und 0,603 g = 12,1 Proz. Schleimsäure, welche bei 212 bis 213°, beim langsamen Erhitzen schon bei 208° C. schmolz.

b) Bildung von Zuckersäure: 5 g Gummi wurden mit 30 ccm Salpetersäure auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme zum Syrup eingedickt, letzterer zur Vertreibung der Salpetersäure

mit Wasser übergossen und nochmals eingeengt, bis sämtliche Salpetersäure entfernt war. Die restierende krystallinische Masse wurde sodann mit 10 ccm Wasser zerrieben, von der gebildeten Schleimsäure (0,729 g = 14,7 Proz.) abfiltriert, das Filtrat in der Wärme mit kohlensaurem Kali neutralisiert und zum Syrup eingeengt. Beim Versetzen dieses Syrups mit Essigsäure krystallisierte saures zuckersaures Kali aus, welches durch Aufstreichen auf poröses Porzellan von der Mutterlauge und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser von Oxalsäure befreit wurde. Ich erhielt so 0,124 g reines saures zuckersaures Kali, welches zur Darstellung des Silbersalzes in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitratlösung versetzt wurde. Das zuckersaure Silber fiel in Flocken aus, die nach längerem Rühren körnig wurden. 0,1133 g dieses Silbersalzes gaben = 0,0571 g Ag = 50,40 Proz. (berechnet 50,9 Proz.).

Bei einem zweiten Versuche, bei welchem ich nur 20 ccm Salpetersäure anwandte, erhielt ich nur 0,642 g = 12,84 Proz. Schleimsäure, dagegen 0,157 g saures zuckersaures Kali, aus welchem ich ein Silbersalz mit 51,00 Proz. Ag erhielt (berechnet 50,9 Proz.).

Furfurolreaktion. Da beim Destillieren der alkoholischen Syruplösung Furfurolgeruch bemerkt worden war, erschien es auch nötig, das Gummi auf die Bildung von Furfurol zu untersuchen. 5 g Gummi wurden daher mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser aus dem Ölbade destilliert; um die Flüssigkeit immer auf derselben Konzentration zu erhalten, wurde mittels einer Hahnpipette so viel Wasser hinzugelassen, als überdestillierte; die Destillation wurde sehr langsam geleitet (ca. 30 ccm Destillat pro Stunde) und so lange (ca. 4 Stunden) fortgesetzt, bis die übergehenden Tropfen frisch bereitetes Anilinacetatpapier nicht mehr rot färbten. Die gesamten Destillate wurden sodann mit kohlensaurem Calcium neutralisiert, mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt und aus dem Ölbade rektifiziert. Die ersten übergehenden Tropfen, welche kleine Öltröpfchen enthielten, wurden gesondert aufgefangen; das weitere Destillat wieder mit Kochsalz gesättigt und von neuem aus dem Ölbade rektifiziert; auch hiervon wurden die ersten Tropfen zu dem zuvor gesammelten Destillate gefügt. Diese fraktionierte Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis sämtliches Furfurol in wenigen Kubikcentimetern Flüssigkeit gesammelt war. Diese Flüssigkeit gab beim Versetzen mit konzentriertem Ammoniak schon nach wenigen Minuten den charakteristischen, gelben Niederschlag von Furfuramid, welcher nach 48 Stunden gesammelt, gewaschen, über

Schwefelsäure getrocknet und gewogen wurde. 5 g Gummi gaben auf diese Weise:

1. 0,1290 g = 2,58 Proz.
2. 0,1315 g = 2,63 „

} Furfuramid.

Dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 116 bis 118° C.

Phloroglucin-Salzsäurereaktion: Beim Erwärmen einer Spur des Gummis mit einer Lösung von Phloroglucin in gleichen Teilen salpetersäurefreier Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 und Wasser trat beim beginnenden Kochen eine intensiv kirschrote Färbung ein, welche einige Zeit anhielt und dann in Braun und schliefslich in Schwarz überging.

Zeigte nun einerseits die Bildung von Schleimsäure die Gegenwart von Galaktose, die Bildung von Zuckersäure Dextrose in dem Syrup an, so mufste derselbe andererseits wegen der Rotfärbung des Phloroglucinsalzsäurereagens und der Bildung von Furfurol auch Arabinose enthalten. Die Gegenwart dieser 3 Zuckerarten wurde noch durch die Untersuchung der Phenylhydracinverbindung des Syrups bestätigt.

Phenylhydracinverbindung des Syrups. 2 g Syrup wurden mit 2 g salzsaurem Phenylhydracin, 3 g essigsaurem Natron und 20 ccm Wasser im kochenden Wasserbade erhitzt; es schieden sich ölige, bald fest werdende Tröpfchen aus; nach dem Erkalten wurden schliefslich 1,3 g einer festen, dunkelbraun gefärbten Masse erhalten, welche unter dem Mikroskop betrachtet mit wenigen hellgelben amorphen Flocken und kleinen gelben, seidenglänzenden Nädelchen durchsetzt war. Schmelzpunkt 163 bis 166°. Zur Trennung des so erhaltenen rohen Osazons wurde dasselbe mit absolutem Alkohol in der Kälte behandelt; der weitaus gröfste, braun gefärbte Teil löste sich auf, während eine kleine, gelb gefärbte Masse ungelöst zurückblieb. Letztere wurde mit Wasser ausgekocht und so in ein darin unlösliches und ein in kochendem Wasser lösliches Osazon getrennt. Das letztere fiel beim Erkalten in gelben Flocken wieder aus und hatte nach dem Waschen und Trocknen einen Schmelzpunkt von 188 bis 190° (Schmelzpunkt des Galaktosazons). Das in Wasser unlösliche Osazon löste sich leicht in kochendem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten in gelben, seidenglänzenden Nädelchen aus. Schmelzpunkt 203° (Schmelzpunkt des Dextrosazons). Elementaranalysen konnten wegen der erhaltenen geringen Mengen nicht ausgeführt

werden, doch stimmen die erhaltenen Schmelzpunkte und andere Eigenschaften mit Galaktosazon und Dextrosazon vollkommen überein.

Der in kaltem Alkohol lösliche Teil des rohen Osazons wurde in konzentrierter alkoholischer Lösung mit Wasser versetzt, wobei dasselbe in braunen Flocken ausfiel. Schmelzpunkt 161° C. Um es vollständig zu reinigen, wurde es in Äther gelöst (ein kleiner Teil, der sich als ein Gemenge der anderen Osazone erwies, blieb ungelöst), filtriert, vom Äther befreit, mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefällt; ich erhielt so ein dunkelbraunes Pulver mit dem Schmelzpunkt 158° C. Die Analysen ergaben folgendes:

1. 0,2015 g bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 30,2 ccm N bei einer Temperatur von 18,5° C. und 750 mm Barometerstand. Hieraus berechnet sich: Berechnet für $C_{17}H_{20}N_4O_3$:
   0,034332 g N = 17,03 Proz. 17,07 Proz.
2. 0,2618 g bei 100° C. getrockneter Substanz gaben:
   0,5962 g CO_2 = 62,11 Proz. C 62,20 Proz.
   0,1513 g H_2O = 6,42 „ H 6,10 „

Das vorliegende Osazon ist demnach Arabinosazon.

Diese Untersuchung der Phenylhydracinverbindung des Syrups bestätigt die vorher erhaltenen Resultate; man kann deshalb annehmen, dafs der bei der Hydrolyse des Gummis erhaltene Syrup zum gröfsten Teil Arabinose neben etwas Galaktose und Dextrose enthält. Dafs der Syrup nicht die spezifische Drehung der Arabinose aufweist, ist wohl einesteils auf die Gegenwart von Galaktose und Dextoxe, anderenteils auf das wahrscheinlich noch vorhandene, schwer zu entfernende Gummi zurückzuführen.

Xylose, welche die für Arabinose charakteristischen Reaktionen auch giebt, ist wohl deshalb auszuschliefsen, weil das Drehungsvermögen der Xylose (+ 18°) bedeutend geringer ist wie das für den vorliegenden Syrup gefundene.

II. Untersuchung des in absolutem Alkohol löslichen Teiles der Myrrhe.

Die von dem Gummi abfiltrierte alkoholische Lösung der Myrrhe wurde der Destillation unterworfen; sie hinterliefs ein dunkelbraunes, schmieriges, bitter schmeckendes Harz. In Wasser war dasselbe gänzlich

unlöslich, dagegen vollständig löslich in Alkoholen, Chloroform und Eisessig. Äther löste es zum gröfsten Teil, hinterliefs aber ein gelbes, sprödes, leicht pulverisierbares Harz. Schwefelkohlenstoff löste es ebenfalls nur teilweise, unter Zurücklassung einer weichen Harzmasse. Benzin und Petroläther lösten nur äufserst wenig des Harzes auf. In verdünnter wie in konzentrierter Kalilauge und in wässerigem Ammoniak löste sich ebenfalls nur ein Teil des Harzes. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser, Benzin oder Petroläther schied sich das Harz allmählich in Flocken aus; die Flüssigkeit reagierte alsdann stark sauer. Die meisten Mineralsäuren griffen das Harz an und färbten sich rötlich bis braun.

Ich versuchte, analog den früheren Untersuchungen, das Harz, welches anscheinend ein Gemenge bildete, durch successives Behandeln mit indifferenten Lösungsmitteln zu trennen und wählte hierzu sein Verhalten gegen Äther. Ich erhielt hierbei ein in Äther lösliches Weichharz und eine geringe Menge eines in Äther unlöslichen, spröden Hartharzes, welches mehr Sauerstoff enthielt als das erstere. Als jedoch nach einiger Zeit das Weichharz nochmals mit Äther extrahiert wurde und hierbei ein noch sauerstoffreicheres Hartharz zurückblieb, liefs ich diese Art der Trennung fallen, da das gelbe spröde Hartharz wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des Weichharzes ist, welches je nach der längeren oder kürzeren Einwirkung der Luft in gröfserer oder geringerer Menge und in verschiedener Znsammensetzung auftritt, beziehentlich sich immer von neuem aus dem Weichharz bildet.

Die saure Reaktion der alkoholischen Harzlösung liefs auf das Vorhandensein einer Harzsäure schliefsen und veranlafste mich daher, Verbindungen derselben mit anorganischen Basen darzustellen. Ich versetzte sie deshalb mit alkoholischen Metallsalzlösungen und erhielt hierdurch auch verschieden gefärbte Niederschläge. Eine gröfsere Menge eines Niederschlages erhielt ich z. B. beim Versetzen mit alkoholischer Kalilauge und Bleiacetatlösung. Bei der Analyse dieses Bleisalzes fand ich jedoch, dafs es sich nicht von einer Säure ableitet, sondern dafs es, wie ich später zeigen werde, ein Gemenge zweier verschiedener Salze ist. Nach verschiedenen anderen Versuchen wurde schliefslich folgender Gang der Untersuchung eingeschlagen:

Eine gröfsere Masse des Harzes wurde in Alkohol gelöst, diese Lösung mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Ätzkali versetzt und damit im wohl verschlossenen Kolben einige Stunden lang

stehen gelassen. Hierauf wurde von der gebildeten Kaliumverbindung abfiltriert, dieselbe vollständig mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und zerrieben; ich erhielt so ein dunkelbraunes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Pulver (Kaliumsalz der Harzsäure A).

Das Filtrat davon wurde der Destillation unterworfen und die hierdurch erhaltene schmierige Harzmasse mit Wasser ausgezogen, wobei sich ein grofser Teil derselben mit brauner Farbe auflöste. Die filtrierte Lösung, welche neben Ätzkali und kohlensaurem Kali anscheinend eine in Wasser und Alkohol lösliche Harzkaliverbindung enthielt, wurde zur Gewinnung des freien Harzes mit verdünnter Salzsäure versetzt. Hierbei entstand ein dicker, voluminöser Niederschlag, welcher abfiltriert und so lange mit Wasser ausgewaschen wurde, bis im Waschwasser kein Chlor mehr nachzuweisen war. Nach dem Trocknen erhielt ich so ein hellbraunes, sprödes Pulver (Harz B).

Der in Wasser unlösliche Teil der obigen Harzmasse wurde sodann mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Ätzkalis ausgewaschen und getrocknet. Ich erhielt so ein schmieriges, braunes, in Alkohol mit neutraler Reaktion lösliches Harz (Harz C).

A. Harzsäure A.

Das Kaliumsalz der Harzsäure A (s. oben) bildete ein dunkelbraunes, in Alkohol unlösliches, in Wasser leicht lösliches Pulver. Versuche, dasselbe durch Umkrystallisieren aus wässeriger Lösung in Krystallen zu erhalten, schlugen fehl.

1. 0,1460 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0298 g K_2CO_3, 0,2387 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.
2. 0,1475 g Substanz gaben 0,0302 g K_2CO_3, 0,2423 g CO_2 und 0,0641 g H_2O.
3. 0,1598 g Substanz im Platintiegel verascht, gaben 0,0346 g K_2CO_3.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel.	$C_{13}H_{15}O_8K$:
C	46,36	46,56	—	46,46	46,12
H	4,94	4,83	—	4,88	4,43
K	11,59	11,73	11,46	11,59	11,59

Um die an Kali gebundene Harzsäure näher zu charakterisieren, wurde nunmehr die Isolierung derselben, sowie die Darstellung einiger anderer Salze versucht.

Die freie Säure wurde in der Weise erhalten, dafs die wässerige Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure angesäuert wurde; es entstand ein voluminöser, gelber Niederschlag, der gesammelt, mit Wasser vollständig ausgewaschen, dann mit Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und schliefslich auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme eingedampft wurde. Ich erhielt so eine dunkelbraune Masse, welche sich nach dem Erkalten leicht zerreiben und pulvern liefs und dann ein dunkelgelbes, amorphes, in Alkohol und Äther lösliches Pulver darstellte. Versuche, dasselbe in krystallinischer Form zu erhalten, schlugen fehl. Die Substanz verbrannte unter Ausstofsung weifser, myrrhenartig riechender Dämpfe ohne Zurücklassung von Asche.

1. 0,1856 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3528 g CO_2 und 0,0919 g H_2O.
2. 0,1789 g Substanz gaben 0,3416 g CO_2 und 0,0856 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel.	$C_{13}H_{16}O_8$:
C	51,88	52,09	51,97	52,00
H	5,49	5,31	5,40	5,33

Diese Analysen bestätigen demnach die oben für das Kaliumsalz aufgestellte Formel; die freie Harzsäure A hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_8$.

Um weitere Salze dieser Säure zu erhalten, wurde die wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit verschiedenen Metallsalzlösungen versetzt; es wurden hierdurch gelb bis dunkelbraun gefärbte Niederschläge erhalten. Zur näheren Untersuchung wurde die Baryum- und Bleiverbindung dargestellt.

Der Baryumniederschlag, erhalten durch Versetzen der Kalisalzlösung mit Chlorbaryum, wurde auf dem Filter so lange mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat kein Chlorbaryum mehr nachzuweisen war, dann getrocknet und zerrieben. Ich erhielt so ein amorphes, schokoladenbraun gefärbtes, in Alkohol und Wasser unlösliches Pulver.

1a. 0,2015 g bei 100° C. getrocknetes Baryumsalz lieferten beim Verbrennen im Platintiegel 0,0914 g $BaCO_3$.

1b. Das erhaltene $BaCO_3$ wurde im Tiegel vorsichtig mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure übergossen, dieselbe vorsichtig abgedampft, das erhaltene $BaSO_4$ geglüht und gewogen; es wurden erhalten 0,1078 g $BaSO_4$.

2. 0,189 g Salz gaben weiter 0,084 g $BaCO_3$, 0,2273 g CO_2 und 0,0545 g H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für
	1a.	1b.	2.	Mittel.	$C_{13}H_{14}O_8Ba$:
C	—	—	35,50	35,50	35,86
H	—	—	3,20	3,20	3,21
Ba	31,29	31,45	—	31,32	31,49

In der Harzsäure $C_{13}H_{16}O_8$ sind demnach 2H durch 1Ba ersetzt; das Baryumsalz hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_8Ba$.

Das Bleisalz der Harzsäure A wurde durch Versetzen der Kaliumsalzlösung mit einer frisch bereiteten Lösung von essigsaurem Blei als dicker, dunkelbrauner Niederschlag erhalten; derselbe wurde abfiltriert, vollständig ausgewaschen, getrocknet und zerrieben; er bildete dann ein dunkelbraunes, amorphes, in Alkohol und Wasser unlösliches Pulver.

1. 0,1125 g des Bleisalzes (bei 100° getrocknet) wurden im Porzellantiegel verbrannt, der Rückstand mit etwas konzentrierter Salpetersäure behandelt und schwach geglüht. Man erhielt 0,0619 g PbO.

2a. 0,1365 g gaben bei der Elementaranalyse 0,1271 g CO_2, 0,0295 g H_2O und 0,0746 g PbO.

2b. Das erhaltene PbO wurde mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, längere Zeit damit digeriert, die Säure langsam abgedampft und das gebildete $PbSO_4$ geglüht und gewogen. Es wurde erhalten: 0,1078 g $PbSO_4$.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2a.	2b.	Mittel.	$2(C_{13}H_{14}O_8Pb) + PbO$
C	—	25,39	—	25,39	25,30
H	—	2,39	—	2,39	2,27
Pb	51,02	50,69	50,62	50,77	50,49

Die Analyse ergiebt demnach ein basisches Bleisalz von der Formel $2(C_{13}H_{14}O_8Pb) + PbO$, sie bestätigt von neuem die Formel der Harzsäure A als $C_{13}H_{16}O_8$. Dieselbe ist demnach eine zweibasische Säure, die jedoch mit den Alkalien saure Salze bildet; sie ist löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich dagegen in Wasser. Die Säure bildet ein hellgelbes amorphes Pulver.

B. Harz B.

Das wie oben erwähnt dargestellte zweite Harz B stellte nach dem Trocknen im Wasserbadtrockenschrank ein dunkelgelbes, sprödes Pulver dar, welches sich in Alkohol und Äther mit saurer Reaktion löste.

Versuche, es in Krystallen zu erhalten, schlugen fehl, weshalb es nur durch nochmaliges Lösen in Alkohol, Filtrieren und Einengen der Lösung gereinigt wurde.

Analysen des Harzes B:

1. 0,192 g bei 95° getrocknetes Harz gaben 0,4761 g CO_2 und 0,1277 g H_2O, entsprechend 67,62 Proz. C und 7,39 Proz. H.
2. 0,2326 g gaben 0,5760 g CO_2 und 0,1510 g H_2O, entsprechend 67,54 Proz. C und 7,21 Proz. H.

Da die alkoholische Lösung dieses Harzes ebenfalls sauer reagierte, so wurde auch hier eine Harzsäure vermutet und versucht, Verbindungen mit Metallen herzustellen. Auf Zusatz alkoholischer Kali- oder Natronlauge entstanden keine Niederschläge, ebensowenig auf Zusatz von alkoholischen Lösungen der Erdalkalisalze (Gegensatz zu A); dagegen gaben alkoholische Lösungen von Schwermetallsalzen alsbald Niederschläge, wobei jedoch die überstehende Flüssigkeit noch vollständig dunkelbraun gefärbt blieb. Zur näheren Untersuchung wurden die Blei- und Kupferverbindung durch Fällen mit den Acetaten hergestellt, die entstandenen Niederschläge abfiltriert und mit Alkohol vollständig ausgewaschen; in beiden Fällen waren, wie schon erwähnt, die Filtrate noch stark braun gefärbt, da aber auf weiteren Zusatz von Acetat kein Niederschlag mehr entstand, so mußte in der Harzlösung neben der freien Säure noch ein anderer neutraler Körper angenommen werden, was auch später bestätigt wurde. Die Kupferverbindung bildete ein graubraunes, die Bleiverbindung ein dunkelgelbes Pulver; beide waren in Alkohol und Wasser vollständig unlöslich.

a) Kupferverbindung (B^1).

1. 0,131 g bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0,2705 g CO_2, 0,0600 g H_2O und 0,0190 g CuO.
2. 0,1533 g Substanz gaben 0,3193 g CO_2, 0,0785 g H_2O und 0,0213 g CuO.
3. 0,1636 g Substanz gaben im Tiegel verbrannt 0,0230 g CuO.

	Gefunden:			Mittel.	Berechnet für $C_{26}H_{30}O_9Cu$:
C	56,31	56,80	—	56,56	56,79
H	5,09	5,69	—	5,39	5,46
Cu	11,58	11,10	11,38	11,35	11,54

b) Bleiverbindung (B^1).

1. 0,1491 g der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,2479 g CO_2, 0,0609 g H_2O und 0,0470 g PbO.

2. 0,1197 g gaben nach dem Verbrennen im Tiegel, Behandeln mit Salpetersäure und Glühen: a) 0,0383 g PbO; mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig behandelt und geglüht, wurde erhalten: b) 0,0520 g $PbSO_4$.

	Gefunden:				Berechnet aus
	1.	2 a.	2 b.	Mittel	$C_{26}H_{30}O_9Pb$
C	45,33	—	—	45,33	45,02
H	4,53	—	—	4,53	4,33
Pb	29,26	29,61	29,67	29,51	29,87

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs hier eine zweibasische Säure der Formel $C_{26}H_{32}O_9$ vorliegt. Leider war die Ausbeute an Salzen eine so geringe, dafs auf eine Darstellung und Untersuchung der freien Säure verzichtet werden mufste.

Aus vorstehendem geht jedoch hervor, dafs die Salze dieser Säure B^1 mit den Alkalien und alkalischen Erden in Alkohol und Wasser löslich, die der Schwermetalle dagegen unlöslich sind. Hierdurch wird es auch erklärlich, dafs die auf Seite 13 erwähnte und erhaltene Bleiharzverbindung mit der erhaltenen Kaliharzverbindung nicht auf ein und dieselbe Säure zurückzuführen war, da der Kaliumniederschlag nur aus dem Kaliumsalz der Säure A: $C_{13}H_{15}O_8K$ bestand, während beim Versetzen der dort erwähnten Harzlösung mit Bleiacetat nicht nur das Bleisalz der Säure A: $2(C_{13}H_{14}O_8Pb) + PbO$, sondern auch das der Säure B^1: $C_{26}H_{30}O_9Pb$, als beide in Alkohol unlöslich, gefällt wurden.

Die noch stark gefärbten Filtrate der zuletzt erhaltenen Kupfer- und Bleiverbindung wurden zur Trockne eingedampft, mit Wasser gekocht und gewaschen, um die im Überschufs zugesetzten Acetate zu entfernen, der Rückstand alsdann mit Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und zur Trockne verdampft. Es resultierten auf diese Weise braune, spröde, aschefreie Harze, welche, bei 100° getrocknet, der Elementaranalyse unterworfen wurden.

A. Harz, erhalten durch Verdampfen des Filtrats vom Kupfersalz B^1.

0,1620 g gaben 0,4059 g CO_2 und 0,1032 g H_2O.

B. Harz, erhalten durch Verdampfen des Filtrats vom Bleisalz B^1.

0,1685 g gaben 0,4213 g CO_2 und 0,1060 g H_2O.

	Filtrat vom Kupfersalz B^1	Filtrat vom Bleisalz B^1	Mittel	Ursprüngl. Harz B (Seite 17)
C	68,33	68,08	68,20	67,58
H	7,08	6,99	7,04	7,30

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs die in den Filtraten von Kupfer- und Bleisalz enthaltenen, nicht an das Schwermetall gebundenen Harze identisch sind. Vergleicht man weiter die Zusammensetzung dieser Harze mit der des ursprünglichen Harzes B, so sieht man, dafs sie fast übereinstimmen. Es kann dies nicht überraschen, da die zuletzt genannten Harze den grösten Teil des Harzes B ausmachen, während die an Sauerstoff etwas reichere Säure B^1 nur in sehr geringer Menge darin enthalten ist.

C. Neutrales Harz C.

Das auf Seite 14 erwähnte bei der Behandlung mit Wasser unlöslich zurückgebliebene Harz wurde behufs Reinigung vom zurückgehaltenen Ätzkali mit Wasser anhaltend ausgewaschen. Auch hier war das Auswaschen sehr schwierig, da das Harz eine zusammenhängende, klebrige Masse bildete und daher das Ätzkali energisch zurückhielt. Erst nach anhaltendem, tagelangem Auswaschen und öfterem Zerteilen der Harzmasse mit einem Spatel war es möglich, dieselbe völlig aschenfrei zu erhalten. Getrocknet stellte sie eine schmierige, dunkelbraune Masse dar, welche unter 100° C. schmolz und in Alkohol und Äther vollständig löslich war.

1. 0,259 g Substanz (bei 100° C. getrocknet) gaben 0,6929 g CO_2 und 0,1905 g H_2O.
2. 0,2513 g gaben 0,6815 g CO_2 und 0,1823 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel	$C_{26}H_{34}O_5$:
C	72,94	73,20	73,07	73,24 Proz.
H	8,17	8,06	8,11	7,89 „

Da es nicht gelang, irgend welche Verbindungen des Harzes C mit anorganischen Basen darzustellen und so einen Anhalt für die chemische Natur desselben zu erlangen, so wurde versucht, Acetylgruppen einzuführen und hieraus die Zahl der eventuell vorhandenen Hydroxylgruppen festzustellen.

Eine gröfsere Menge des Harzes wurde deshalb mit überschüssigem Acetylchlorid im zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit auf 120° C. erhitzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat teilweise Reaktion ein, indem sich ein Teil des Harzes im Acetylchlorid löste; beim Erhitzen fand vollständige Lösung statt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die flüssige Masse in Wasser gegossen und die Acetylverbindung als

schmutzig graubraune Masse abgeschieden. Dieselbe wurde abfiltriert, ausgewaschen, mit Äther aufgenommen, diese Lösung filtriert, eingedampft und der Rückstand schliefslich bei 100° C. getrocknet. Nach dem Zerreiben erhielt ich auf diese Weise ein schmutzig graubraunes Pulver, welches in Äther leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Wasser ganz unlöslich war.

Die Bestimmung der eingeführten Acetylgruppen geschah durch Verseifen mit alkoholischer $^1/_{10}$-Normalkalilauge und Titrieren des verbrauchten Ätzkalis. Es wurden zwei Bestimmungen ausgeführt und bei der einen 0,6245 g, bei der anderen 0,630 g der Acetylverbindung angewandt. Zu jeder dieser Mengen wurden 50 ccm alkoholischer $^1/_{10}$-Normalkalilauge gefügt und mehrere Stunden damit auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Verseifung beendet war, wurde die Masse mit heifsem Wasser so lange ausgezogen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Die Auszüge wurden gesammelt, mit 50 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure versetzt und dann mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge zurücktitriert; die jetzt zur Neutralisation nötigen Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalkalilauge mufsten direkt die zum Verseifen der obigen Massen verbrauchten Kubikcentimeter Kalilauge angeben. Es wurden gebraucht bei:

I. 28,6 ccm
II. 28,5 ccm
} $^1/_{10}$-Normalkalilauge.

Es brauchten demnach zur Bindung der Acetylgruppen

0,6245 Acetylverbindung = 28,6 ccm
0,6300 „ = 28,5 ccm
} $^1/_{10}$-Normalkalilauge

oder auf 1 g Acetylverbindung berechnet:

I. 45,7 ccm
II. 45,3 ccm
} im Mittel 45,5 ccm $^1/_{10}$-N.-KOH.

In diesen 45,5 ccm sind 0,2557 g KOH enthalten, welche in 1 g der Acetylverbindung = 0,1999 g Acetyl (C_2H_3O) oder 19,99 Proz. = 20,00 Proz. $CH_3 . CO$ entsprechen.

Wären in dem Harze C: $C_{26}H_{34}O_5$, sämtliche Sauerstoffatome als Hydroxylgruppen vorhanden, so müfste die daraus abzuleitende Acetylverbindung einen Acetylgehalt von 33,8 Proz. besitzen. Vergleicht man diese Zahl (33,8) mit der durch die Untersuchung erhaltenen (20,00), so findet man, dafs sich beide verhalten wie $1 : 0{,}6 = 5 : 3$, d. h. von den fünf Sauerstoffatomen der Formel $C_{26}H_{34}O_5$ sind nur drei als Hydroxyle gebunden; die Formel des Harzes C wäre demnach: $C_{26}H_{31}(OH)_3O_2$.

Bei der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf das Harz C konnte in verschiedenen Stadien nur die Bildung von Oxalsäure konstatiert werden, während Pikrinsäure und andere Nitroverbindungen nicht nachgewiesen werden konnten.

Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Harz C wurde derartig ausgeführt, dafs zu dem in Kalilauge suspendierten Harz allmählich gepulvertes Kaliumpermanganat zugegeben wurde. Im Anfang erfolgte die Einwirkung schon in der Kälte, später wurde die Oxydation durch Erwärmen gefördert. Sobald die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wurde, wurde abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es fiel hierbei ein dunkelbraun gefärbtes Harz in dicken Flocken nieder; dasselbe wurde abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen, mit Alkohol aufgenommen und diese Lösung zur Trockne verdunstet. Die so erhaltene, dunkelbraun gefärbte Harzsäure löste sich in Alkohol und Äther und ergab bei der Analyse folgende Daten:

0,1732 g bei 100° C. getrocknet gaben 0,394 g CO_2 und 0,1002 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{32}O_{10}$:
C	62,03	61,90
H	6,31	6,34

Dieser Harzsäure kommt somit die Formel $C_{26}H_{32}O_{10}$ zu. Dieselbe zeigt somit einen bedeutend höheren Sauerstoffgehalt wie das Harz C, aus welchem sie erhalten wurde.

Um die Einwirkung schmelzenden Ätzkalis auf das Harz C zu untersuchen, wurde dasselbe in möglichst dünnem Strahle in schmelzendes Ätzkali eingetragen. Hierbei blähte es sich stark auf und entwickelte aromatisch riechende Dämpfe. Nachdem die Einwirkung eine Zeit lang gedauert hatte, wurde mit dem Erhitzen aufgehört und sofort Wasser zugegeben, worin sich die ganze Masse mit dunkelbrauner Farbe löste.

Als hierauf mit Schwefelsäure angesäuert wurde, schied sich der weitaus gröfste Teil des angewandten Harzes in unveränderter Form wieder aus; es war somit nur sehr wenig des Harzes vom Ätzkali oxydiert worden. Auch die längere Einwirkung des schmelzenden Ätzkalis, sowie die Anwendung gröfserer Quantitäten desselben führten zu keinem besseren Resultat. Das schwach gefärbte Filtrat obiger Fällung wurde sodann drei- bis viermal mit Äther ausgeschüttelt; derselbe hinterliefs einen kleinen, in Wasser löslichen Rückstand, in welchem Protocatechusäure und Brenzcatechin nachgewiesen werden konnten. Das mit Äther ausgeschüttelte Wasser wurde der Destillation unterworfen und die eventuell entstandene flüchtige Säure an vorgelegte Natronlauge gebunden. Letztere entwickelte nach dem Eindampfen und Erwärmen mit Schwefelsäure den charakteristischen Geruch der Buttersäure.

Bei der Einwirkung schmelzenden Ätzkalis waren somit, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, da das Harz äufserst widerstandsfähig gegen die oxydierenden Wirkungen des Ätzkalis ist, Protocatechusäure, Brenzcatechin und als flüchtige Fettsäure, Buttersäure entstanden. Die Reduktionsversuche, sowie die trockene Destillation des Harzes werden weiter unten (Seite 26) erwähnt werden.

III. Untersuchung des ätherischen Öles der Myrrhe.

Über das ätherische Öl der Myrrhe sind in neuerer Zeit aufser der Angabe Ruickholdt's (l. c.) noch einige andere Notizen veröffentlicht worden.

So erwähnt Gladstone,[1] dafs das Myrrhenöl ein spezifisches Gewicht von 1,0189 bei 15,5° C. und eine Rotation von — 136° habe; im übrigen sei es ein bei 266° C. siedendes, sauerstoffhaltiges, leicht verharzendes Öl.

Flückiger,[2] veranlafst durch die Analyse Ruickholdt's, welche sehr gut der Formel des Carvols $C_{10}H_{14}O$ entspricht, untersuchte gelegentlich einer Arbeit: „Über das Carvol" das von ihm dargestellte Myrrhenöl und fand, dafs dasselbe die Polarisationsebene um 15° nach links drehe und keine das Carvol charakterisierende Schwefelwasserstoffverbindnng gäbe, es somit kein Carvol sei; die von Hr. Buri ausgeführten Analysen ergaben für das rohe Öl: C = 84,7 Proz. und H = 9,98 Proz., für die bei 262 bis 263° C. übergehende Fraktion die Formel $C_{22}H_{32}O$[3].

Darstellung des Myrrhenöls.

500 g möglichst fein gepulverte Myrrhe wurden in einem Kolben mit Wasser übergossen und durch eingeleitete Wasserdämpfe der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging ein im Anfang farbloses, später honiggelb gefärbtes Öl über. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, als noch merkliche Mengen des Öles übergingen. Den wässerigen Destillaten wurde das ätherische Öl mittels rektifizierten Petroläthers entzogen, die schwach weingelb gefärbte Petrolätherlösung mit Chlorcalcium entwässert und nach dem Vertreiben des Petroläthers

[1] Gladstone, Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chemie. Gieſsen 1864, 545.

[2] Flückiger, Ber. IX, 471.

[3] Weitere ältere Litteraturangaben über das Myrrhenöl siehe Gmelin, Handb. d. Chemie IV. Aufl. Bd. VII, S. 371.

ca. 34 g eines dickflüssigen, angenehm nach Myrrhe riechenden, honiggelben Öles erhalten. Da Verluste bei der Gewinnung des Öles unvermeidlich sind, kann der Gehalt der Myrrhe an ätherischem Öl zu 7 bis 8 Proz. angenommen werden, während Ruickholdt nur 2,183 Proz. erhalten zu haben angiebt.

Spez. Gewicht des rohen Öles 0,9624 bei $17^1/_2{}^0$ C. Bei der Polarisation ergab das Öl bei einer Säule von 100 mm und einer Temperatur von $17^1/_2{}^0$ C. im Wild'schen Polaristrobometer eine Linksdrehung von $-67^0\ 54'$.

Die Untersuchung des Öles mit dem Abbé'schen Refraktometer ergab als Brechungskoeffizient 1,526 bei einer Dispersion von 33,5°.

Der Siedepunkt des rohen Öles war nicht konstant; es wurde hierdurch angezeigt, dafs ein Gemenge verschieden hoch siedender Öle vorlag. Die Elementaranalyse des Rohöles ergab: 73,79 Proz. C. und 8,25 Proz. H.

Fraktionierte Destillation des Myrrhenöles.

19 g rohes Öl wurden in einem Fraktionskolben langsam erwärmt. Bei 100° C. fing die Flüssigkeit zu stofsen an, indem sich noch etwas Wasser ausschied; bei 105° ging eine kleine Menge einer völlig farblosen, flüchtigen, nach Petroläther riechenden Flüssigkeit über (Fraktion I). Dann stieg die Siedetemperatur plötzlich auf 220°, die Vorlage wurde daher gewechselt und bei circa 250° ein grünlich-gelb gefärbtes, aromatisch riechendes Öl aufgefangen (Fraktion II). Nun färbte sich das überdestillierende Öl dunkler; das Thermometer stieg auf 260° (Fraktion III). Das zwischen 280 bis 300° übergehende, ziemlich dunkel gefärbte Öl wurde ebenfalls gesondert aufgefangen (Fraktion IV), ebenso das über 300° destillierende (Fraktion V). Letzteres stellte ein dickes, gelbgefärbtes, harzähnliches Liquidum dar. Als Rückstand der Destillation blieb eine schwarze, kohlige Masse, die beim Erkalten vollständig erstarrte.

Die Ausbeute an den einzelnen Fraktionen ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

Fraktion I.	(120°)	1,36 g =	7,27 Proz.
„ II.	(220—260°)	4,44 g =	23,36 „
„ III.	(260—280°)	6,28 g =	33,00 „
„ IV.	(280—300°)	2,07 g =	11,00 „
„ V.	(300—325°)	1,00 g =	5,30 „
Rückstand		2,45 g =	12,90 „

Eigenschaften, Siedepunkte und spez. Gewichte der einzelnen Fraktionen waren die folgenden:

Fraktion I. Fast farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem Stich ins Gelbe, färbte sich beim Erwärmen weingelb. Siedepunkt 122 bis 123° C., spez. Gewicht 0,7186 bei $17^1/_2{}^0$ C.

Fraktion II. Hellgrüngelbes Öl, färbte sich beim Erhitzen weinrot. Siedepunkt 254° C., spez. Gewicht 0,8611.

Fraktion III. Schwarzgrünes Öl, das sich beim Erhitzen fast schwarz färbte. Siedepunkt 264° C., spez. Gewicht 0,8871.

Fraktion IV wich nur wenig von III ab; schwarzgrünes Öl, welches sich beim Erhitzen schwarz färbte. Siedepunkt 270° C., spez. Gewicht 0,888.

Fraktion V. Dunkelgelbes, dickes, harzähnliches Öl. Siedepunkt und spez. Gewicht konnten der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden.

Nach einiger Zeit schieden die Fraktionen II bis V Wasser ab, weshalb sie auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme in kleinen Schälchen unter Umrühren erhitzt und dann über Ätzkalk gestellt wurden; hiernach zeigte sich keine weitere Wasserabspaltung.

Das Verhalten der einzelnen Fraktionen gegen polarisiertes Licht konnte ich wegen der geringen Menge nicht ermitteln, dagegen wurde das Brechungsvermögen der einzelnen Öle mittels des Refraktometers nach Abbé bestimmt und dabei folgendes gefunden:

Fraktion	I.	1,4290	Brechungskoeffizient,	36,0° Dispersion.
„	II.	1,5155	„	35,1° „
„	III.	1,5310	„	34,0° „
„	IV.	1,5442	„	33,2° „
„	V.	1,5675	„	31,9° „

Mit zunehmendem Siedepunkte steigt somit der Brechungskoeffizient, während die Dispersion abnimmt.

Fraktion II und III (IV) wurden, da sie den meisten Anhalt für Reinheit boten, der Elementaranalyse unterworfen.

Fraktion II. 1. 0,222 g Öl gaben 0,6536 g CO_2 und 0,1907 g H_2O.
2. 0,1854 g „ „ 0,5434 g CO_2 „ 0,1620 g H_2O.
3. 0,2420 g „ „ 0,7058 g CO_2 „ 0,2007 g H_2O.

	Hieraus ergiebt sich:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel.	$C_{10}H_{14}O$:
C	80,29	79,93	79,55	79,92	80,00
H	9,54	9,71	9,22	9,49	9,33
O	—	—	—	10,59	10,67

Ob das vorliegende Öl jedoch wirklich Carvol, Thymol oder ein Isomeres davon ist, kann zur Zeit noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Es wurde zwar versucht, durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff und Salzsäuregas krystallinische Abscheidungen zu erhalten, doch schlugen diese Versuche, die auch mit dem rohen Öle vorgenommen wurden, fehl.

Fraktion III. 1. 0,2660 g Öl gaben 0,7955 g CO_2 und 0,2200 g H_2O.
2. 0,1677 g „ „ 0,4993 g CO_2 „ 0,1315 g H_2O.
3. 0,2375 g „ „ 0,7102 g CO_2 „ 0,1980 g H_2O.
4. 0,1895 g „ „ 0,5695 g CO_2 „ 0,1600 g H_2O.

	1.	2.	3.	4.	Mittel.
C	81,55	81,27	81,54	81,80	81,54
H	9,19	(8,72)	9,26	9,35	9,27
O	—	—	—	—	9,19

Diese Analysen ergaben somit einen höheren Gehalt an Kohlenstoff, was vielleicht durch die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs Erklärung findet; jedoch gelang es mir nicht, diesen Kohlenwasserstoff durch Erhitzen mit Zinkstaub und Destillieren zu isolieren.

Läfst man das rohe Myrrhenöl längere Zeit an der Luft bei Lichtabschlufs stehen, so verdickt es sich immer mehr und mehr und nimmt schliefslich die Konsistenz des ursprünglichen Harzes an, ohne jedoch seine honiggelbe Farbe zu verändern. Läfst man es dagegen im Tageslicht stehen, so nimmt es nicht nur die Konsistenz, sondern auch die Farbe des ursprünglichen Harzes an und kann äufserlich nicht mehr davon unterschieden werden.

Zwei davon ausgeführte Elementaranalysen ergaben folgendes:

a) Öl, verharzt bei Lichtabschlufs.
0,2979 g gaben 0,7986 g CO_2 und 0,1877 g H_2O.

b) Öl verharzt bei Lichtzutritt.
0,2213 g gaben 0,5898 g CO_2 und 0,1354 g H_2O.

	Öl verharzt bei Lichtabschlufs	Öl verharzt bei Lichtzutritt	Öl frisch bereitetes
C	73,1	72,7	73,79
H	7,0	6,8	8,25
O	19,9	20,5	17,96

In beiden Fällen besitzt somit das verharzte Öl einen höheren Sauerstoffgehalt, als das frisch bereitete. Die Verharzung beruht mithin auf einer Oxydation des ätherischen Öles, so dafs sich auch hieraus die Bildung des Harzes aus dem ätherischen Öle der Myrrhe erklären läfst.

Versuche, umgekehrt aus dem Harze das ätherische Öl durch reduzierende Mittel, wie durch Erhitzen mit Zinkstaub, Erhitzen mit Zinkstaub und Kalilauge, Erhitzen im Wasserstoffstrome u. s. w., darzustellen, führten jedoch, selbst bei Anwendung gröfserer Mengen, zu keinem brauchbaren Resultat.

Zum Schlufs sei noch das Öl erwähnt, welches bei der trockenen Destillation des Harzes erhalten wurde. Dasselbe destillierte zwischen 250 bis 290° C. als ein schwarzgrün gefärbtes, aromatisch riechendes Liquidum über, ohne jedoch einen konstanten Siedepunkt zu zeigen. Spez. Gewicht bei $17^1/_2$° C. 0,869; Brechungskoeffizient 1,540 bei 33,7° Dispersion. Eine Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung: 78,37 Proz. C, 7,42 Proz. H, 14,21 Proz. O.

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Die rohe Myrrhe besteht aus Gummi, Harz und ätherischem Öl.

1. Der in Wasser lösliche, in Alkohol jedoch unlösliche Teil der Myrrhe, welcher 57 bis 59 Proz. beträgt, ist als ein Gummi von der Formel des Kohlenhydrats $C_6H_{10}O_5$ erkannt worden.

2. Der in Alkohol lösliche Teil der Myrrhe ist ein Gemenge verschiedener Harze; den gröfsten Teil desselben bildet ein indifferentes, in Alkohol und Äther lösliches Weichharz von der Formel $C_{26}H_{34}O_5$, in welcher drei vertretbare Hydroxylgruppen vorhanden sind.

Ferner sind zwei Harzsäuren zugegen, von denen die eine als eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_8$, die andere als eine zweibasische Säure der Formel $C_{26}H_{32}O_9$ anzusprechen ist.

3. Das ätherische Öl fand ich in weit gröfserer Menge vor, als die früheren Untersuchungen angeben (7 bis 8 Proz. gegen 2,18 Proz. von Ruickholdt); der Hauptbestandteil desselben entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O$.

Die für die einzelnen Bestandteile des Harzes erhaltenen Formeln zeigen eine gewisse Übereinstimmung. Verdoppelt man die Formel der

Harzsäure A: $C_{13}H_{16}O_8$, so enthalten sämtliche drei Harze 26 Atome Kohlenstoff:

Indifferentes Harz C	$= C_{26}H_{31}O_2(OH)_3$
Harzsäure B^1	$= C_{26}H_{32}O_9$,
Harzsäure A	$= C_{26}H_{32}O_{16}$.

Die Unterschiede der einzelnen Harze sind demnach im wesentlichen nur auf einen verschieden hohen Sauerstoffgehalt zurückzuführen, der wahrscheinlich durch einen Oxydationsvorgang Erklärung findet, welcher hauptsächlich an den äufseren Teilen des rohen Harzes vor sich geht.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professors Dr. REICHARDT in Jena ausgeführt. Es möge mir gestattet sein, meinem hochverehrten Herrn Lehrer auch an dieser Stelle für die mir zu Teil gewordene Unterstützung und Beratung meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.